

(JP, 2002 - 543227, A)

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 7 : C08G 63/78, 63/85, 63/183		A1	(11) International Publication Number: WO 00/64962 (43) International Publication Date: 2 November 2000 (02.11.00)
(21) International Application Number: PCT/EP00/03474		Stephan [US/US]; 7615 Foster Creek Drive, Richmond, TX 77469 (US).	
(22) International Filing Date: 17 April 2000 (17.04.00)		(74) Agent: REVESZ, Veronika; Metallgesellschaft AG, c/o Lurgi AG, Abt. Patente, A-VRP, Lurgiallee 5, D-60295 Frankfurt am Main (DE).	
(30) Priority Data: 99107370.1	22 April 1999 (22.04.99)	EP	(81) Designated States: BR, CN, JP, KR, MX, US.
(71) Applicants (<i>for all designated States except US</i>): LURGI ZIMMER AG [DE/DE]; Borsigallee 1, D-60388 Frankfurt am Main (DE). SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. [NL/NL]; Carel van Bylandt Laan 30, NL-2596 HR The Hague (NL).			Published <i>With international search report.</i> <i>Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>
(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (<i>for US only</i>): WILHELM, Fritz [DE/DE]; Rendeler Strasse 79 A, D-61184 Karben (DE). SEIDEL, Eckhard [DE/DE]; Wilhelmshöher Strasse 18 D, D-60389 Frankfurt am Main (DE). REITZ, Hans [DE/DE]; Helgebornstrasse 42, D-61191 Rosbach (DE). THIELE, Ulrich [DE/DE]; Heinrich-von-Brentano-Strasse 2, D-63486 Bruchköbel (DE). MACKENSEN, Klaus [DE/DE]; Zehnmorgenstrasse 25 A, D-60433 Frankfurt am Main (DE). KELSEY, Donald, Ross [US/US]; 4706 Lake Village Drive, Fulshear, TX 77441 (US). BLACKBOURN, Robert, Lawrence [US/US]; 16410 Battlecreek Drive, Houston, TX 77095 (US). TOMASKOVIC, Robert,			

(54) Title: PROCESS OF PRODUCING POLYTRIMETHYLENE TEREPHTHALATE (PTT)

(57) Abstract

Process of producing polytrimethylene terephthalate (PTT) by esterification of terephthalic acid (TPA) with trimethylene glycol (TMG) in the presence of a catalytic titanium compound, precondensation and polycondensation. The esterification is effected in at least two stages, where in the first stage a molar ratio of TMG to TPA of 1.25 to 2.5, a content of titanium of 0 to 40 ppm, a temperature of 245 to 260 °C as well as a pressure of 1 to 3.5 bar are adjusted. In the at least one subsequent stage a content of titanium is adjusted which is higher than in the initial stage by 35 to 110 ppm. For generating the vacuum in the polycondensation and in the precondensation, there are used vapor jet pumps operated with TMG vapour.

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-543227

(P2002-543227A)

(43) 公表日 平成14年12月17日 (2002. 12. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 08 G 63/85		C 08 G 63/85	4 F 0 7 1
C 08 J 5/00		C 08 J 5/00	4 J 0 2 9
5/18	C F D	5/18	C F D 4 L 0 3 5
D 01 F 6/62	3 0 6	D 01 F 6/62	3 0 6 Q
// C 08 L 67:02		C 08 L 67:02	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2000-614311(P2000-614311)
(86) (22) 出願日	平成12年4月17日 (2000. 4. 17)
(85) 翻訳文提出日	平成13年9月25日 (2001. 9. 25)
(86) 國際出願番号	P C T / E P 0 0 / 0 3 4 7 4
(87) 國際公開番号	W O 0 0 / 6 4 9 6 2
(87) 國際公開日	平成12年11月2日 (2000. 11. 2)
(31) 優先権主張番号	9 9 1 0 7 3 7 0 . 1
(32) 優先日	平成11年4月22日 (1999. 4. 22)
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (E P)
(81) 指定国	B R, C N, J P, K R, M X, U S

(71) 出願人	ツイマー アーゲー ドイツ国 60388 フランクフルト アム マイン ポルシガレ 1
(71) 出願人	シェル・インテルナツィオナーレ・リサー チ・マートシャビー・ペー・ファウ オランダ国2596ハーエル・ザ・ハーグ・カ レル・ファン・ビラント・ラーン30
(72) 発明者	ヴィルヘルム, フリッツ ドイツ連邦共和国61184カルベン・レンデ ラー・シュトラーゼ79ア一
(74) 代理人	弁理士 土屋 勝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリトリメチレンテレフタレート (P T T) の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 触媒チタン化合物の存在下におけるトリメチレングリコール (T M G) とのテレフタル酸 (T P A) のエステル化と前縮合と重縮合によるポリトリメチレンテレフタレート (P T T) の製造方法。エステル化は少なくとも二つの段で遂行され、第一の段では、T P Aに対するT M Gのモル比が1. 1 5 ~ 2. 5 に、チタンの含有量が0~4 0 p p mに、温度が2 4 5 ~ 2 6 0 °Cに、圧力が1~3. 5 パールに夫々調整される。少なくとも一つの後続の段では、チタンの含有量が最初の段よりも高い3 5 ~ 1 1 0 p p mまで調整される。前縮合及び重縮合において真空を発生させるために、T M G 蒸気を用いて運転される蒸気ジェットポンプが使用される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エステル化生成物を得るための、触媒チタン化合物の存在下におけるトリメチレングリコール（TMG）とのテレフタル酸（TPA）のエステル化と、前縮合生成物を得るための前記エステル化生成物の前縮合と、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）を得るための前記前縮合生成物の重縮合とによる、少なくとも0.75 d l/g の固有粘度を有するPTTの製造方法であつて、

a) 第一の最初の段と処理カラムに接続されている少なくとも一つの第二の後続の段である少なくとも二つの段中で、前記エステル化が行われ、

b) 二官能有機酸によって安定化されたチタン化合物の形をとっている5重量%未満の濃度のチタンを有するTMGを主成分として、液体触媒供給材料が調合され、

c) 35～110 ppmのチタンを含む65%と100%との間の多い方の量の前記液体触媒供給材料が、245～260°Cの温度と0.7～1.2バールの圧力とで運転される前記少なくとも一つの後続のエステル化段中へ導入され、

d) 0～40 ppmのチタンを含んでおり最高で全触媒の35%に等しい少ない方の量の前記液体触媒供給材料が通常は原材料と共に前記最初のエステル化段へ直接に供給され、その直接の触媒供給材料は反応生成物中の同量の触媒と部分的にまたは完全に取り替えられることができ、その直接の触媒供給材料はもっと後の任意の反応段から再生利用されてもよく、1.15～2.5であるTPAに対するTMGの全モル供給比、240～270°Cの温度及び1～3.5バールの圧力に関連して前記最初のエステル化段における追加反応のためにその直接の触媒供給材料は前記原材料に混合され、

e) 前記前縮合は、2ミリバールと200ミリバールとの間の減圧下において245～260°Cの温度で行われ、

f) 前記重縮合は、分解生成物の蒸発のための、前記反応生成物の定常的に更新されている大きな薄膜表面の攪拌及び形成中に、0.2～2.5ミリバールの圧力と基本的に重縮合反応装置の入口から出口へ上昇している252～267°Cの温度とで融解相中で行われ、

g) 前記前縮合及び前記重縮合を行うための真空を発生させるために、放出されたTMGオリゴマー及びPTTオリゴマー並びに低沸点溶剤を前記反応装置の気相から除去するために蒸気ジェットポンプが使用され、この蒸気ジェットポンプはTMG蒸気を用いて運転され、前記蒸気ジェットポンプによって吸い込まれ且つ圧縮された蒸気及び前記TMG蒸気は主にTMGから成る液体と共にそれらを噴霧することによって凝縮させられることを特徴とする方法。

【請求項2】 前記チタン化合物が、チタンテトラブチレート、チタンテトライソプロピレートもしくはテトラ-(2-エチルヘキシル)-チタネートの様なチタンアルキレート、または、二酸化チタン-二酸化シリコン共沈物、または、二酸化チタンを含む水和アルカリ、または、有機酸のチタン塩、または、ヒドロキシカルボン酸を有するチタン錯体であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記液体触媒供給材料が、その飽和濃度未満でC₄～C₁₂ジカルボン酸が溶解されているトリメチレングリコールを含んでいることを特徴とする請求項1～2の何れかに記載の方法。

【請求項4】 テレフタル酸またはイソフタル酸がC₄～C₁₂ジカルボン酸として使用されることを特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】 前記液体触媒供給材料が、その飽和濃度未満でC₂～C₁₂モノカルボン酸が溶解されているトリメチレングリコールを含んでいることを特徴とする請求項1～2の何れかに記載の方法。

【請求項6】 前記方法が連続法であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の方法。

【請求項7】 前記反応生成物の一部が、前記後続のエステル化段の出口と前記重縮合への入口との間の任意の個所で引き出され、前記第一の最初のエステル化段へ前記反応生成物を再生利用することによって前記原材料に混合されることを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記最初のエステル化段へ再生利用される前記反応生成物が名目原材料処理量の5～40重量%の範囲にあることを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項 9】 前記方法が不連続法であり、一時的に不均質な反応混合物と 9.5%未満の制限された TPA 変換とを伴う最初の処理サイクルが、前記「最初の段」を表しており、少なくとも 9.7% の TPA 変換を伴う均質な融解相中の後の反応サイクルが、前記触媒の前記多い方の部分が供給される前記エステル化工程の前記「後続の段」を表しており、前記前締合の終了時に取っておかれた前記反応生成物の一部が、反応生成物を含む触媒として段階 d における次の不連続法のために使用されることを特徴とする請求項 1～5 の何れかに記載の方法。

【請求項 10】 前記触媒の第二部分が前記エステル化段階の後に供給されることを特徴とする請求項 1～9 の何れかに記載の方法。

【請求項 11】 前記最初のエステル化段へ再生利用される前記反応生成物を含む触媒が名目バッチ規模の 25～85 重量% の範囲にあることを特徴とする請求項 9 に記載の方法。

【請求項 12】 前記第一の最初のエステル化段が 90～95% のエステル化度まで行われ、前記後続のエステル化段が 97～99% のエステル化度まで行われることを特徴とする請求項 1～11 の何れかに記載の方法。

【請求項 13】 蒸留による TMG からの前記低沸点溶剤の除去後に任意に、段階 g からの前記凝縮蒸気が前記最初の及び多分もっと後の後続のエステル化段中へ再循環されることを特徴とする請求項 1～12 の何れかに記載の方法。

【請求項 14】 他のジカルボン酸及び／またはジオールから誘導された 20 重量%までのコモノマー単位を前記 PTT が含んでいることを特徴とする請求項 1～13 の何れかに記載の方法。

【請求項 15】 前記融解相中の前記重締合の終了前の任意の時点において、艶消し剤及び／または色剤及び／または枝分かれ剤及び／または安定剤の様な通常の添加物が添加されることを特徴とする請求項 1～14 の何れかに記載の方法。

【請求項 16】 前記重締合反応装置がディスクリング反応装置またはかご型反応装置であることを特徴とする請求項 1～15 の何れかに記載の方法。

【請求項 17】 前記融解相中の前記重締合後に前記 PTT がチップに粒状化され、そのチップが乾燥され結晶化され固相中で熱処理されることを特徴と

する請求項1～16の何れかに記載の方法。

【請求項18】 前記P T Tが繊維またはフィラメントまたはフィルムまたは成形品またはチップの様な生成物へ処理されることを特徴とする請求項1～17の何れかに記載の方法。

【請求項19】 前記処理された生成物が $0.8 \sim 1.1 \text{ d l/g}$ の固有粘度、 $40 \text{ パール} \cdot \text{cm}^2/\text{kg}$ 未満の濾過可能性及び80%超の熱安定性（下記に定義）を有することを特徴とする請求項18に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エステル化生成物を得るための、触媒チタン化合物の存在下におけるトリメチレングリコール（TMG）とのテレフタル酸（TPA）のエ斯特化と、前縮合生成物を得るためのエ斯特化生成物の前縮合と、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）を得るための前縮合生成物の重縮合とによる、少なくとも0.75d1/gの固有粘度を有するPTTの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

PTTの製造方法は公知である（米国特許第2,456,319号、第4,611,049号、第5,340,909号、第5,459,229号及び第5,599,900号）。

【0003】

例えば、米国特許第4,611,049号は重縮合を促進させるための共触媒としてのプロトン酸の使用を記載しており、そこでは、50ミリモル%の濃度のp-トルエンスルホン酸の添加が、50ミリモル%のテトラブチルチタネートによって触媒作用を及ぼされるバッチ法における最高達成可能固有粘度である0.75d1/gを0.90d1/gへ高めている。

【0004】

米国特許第5,340,909号は、チタンと共にエ斯特化中に既に存在し得る錫触媒を使用することによってポリトリメチレンテレフタレートの重縮合能力及び色の改善を達成しようとしている。重縮合中に得られる蒸気凝縮液の再循環が反応融成物の重縮合能力に及ぼす影響に関する陳述は、この米国特許第5,340,909号には見られない。

【0005】

米国特許第5,459,229号は、トリメチレングリコール及びテレフタル酸のエ斯特化中に生成される凝縮液にアルカリを添加することによって蒸気中

のアクロレインの濃度を減少させようとしている。この米国特許第5, 459, 229号は、エステル化及び重縮合に関する如何なる細部も含んでいない。

【0006】

米国特許第5, 599, 900号はポリトリメチレンテレフタレートの製造方法を記載しており、そこでは、不活性ストリッピングガスの存在下で、エステル交換反応またはエステル化の後に、重合度64のポリトリメチレンテレフタレートが合成される。更に、より高い分子量を調整することも望まれているが、このことは実験によって確かめられてはいない。

【0007】

WO 97/23543Aはポリトリメチレンテレフタレートの製造方法を記載しており、そこでは、エステル交換反応によって0.16 d1/gの固有粘度を有する前生成物をまず最初に製造することが規定されている。この前生成物は滴下によって錠剤に変換され、その錠剤は130℃までの結晶化温度で直接に結晶化する。実際の重合体はその後に固相縮合によって製造される。多量のトリメチレングリコール及びオリゴマーが処理ガス中に入りて高価な方法で再生または燃焼されなければならないのは不利である。

【0008】

米国特許第5, 798, 433号は、1, 3-プロパンジオールによるテレタル酸の直接エステル化と後続の前縮合及び重縮合によるPTTの製造方法を記載している。製造されたPTTは、5 ppm以下のアクロレインと3 ppmのアリルアルコールとを含んでいる。このPTTは、少なくとも50モル%のTiO₂を沈殿物として含んでいる無機エステル化触媒の形をとっている30~200 ppmのチタンの存在下におけるエステル化と、燐化合物を含む酸素の形をとっている10~100 ppmの燐を添加することによってエステル化後にエステル化触媒を妨げることと、通常のアンチモン重縮合触媒の形をとっている100~300 ppmのアンチモンの存在下における後続の前縮合及び重縮合並びに通常の色剤を任意に添加することによって、得られる。必要とされる触媒の量は、非常に多く、特に生成物の熱安定性に関する生成物の品質に厳しい不都合を引き起こす。

【0009】

米国特許第4, 011, 202号から、グリコールジェットポンプの使用は公知である。しかし、TMG-ジェットの使用は未だ詳述されていない。

【0010】

【課題を解決するための手段】

0.75dl/gと1.15dl/gとの間の固有粘度及び良好な熱安定性を有するPTTを製造するための融解相方法を創作することと、最終生成物を形成するための重合体融成物の処理に先立ってこの重合体融成物が濾過される場合に濾過器の有効に長い運用寿命を同時に達成することとが、本発明の目的である。この方法は、バッチ法でも連続法でもよい。更に、このPTT方法は、TMG副生成物及びオリゴマー副生成物の再生利用も可能にするはずである。

【0011】

上述の目的は、特許請求の範囲に規定されている通りの方法によって本発明に従って達成される。

【0012】

TMGとのTPAの触媒によるエステル化と、エステル化生成物の前縮合と、前縮合生成物の重縮合とを具備する本発明の特徴的な主要点は、以下の通りである。

【0013】

一つの最初の段と処理カラムに接続されている少なくとも一つの第二の後続の段とである少なくとも二つの段中で、エステル化が行われる。

【0014】

エステル化及び重縮合に用いられる触媒は、液体触媒供給材料が5重量%未満のチタンを含む様に、触媒チタン化合物と有機二酸と溶媒としてのTMGとから調合される、安定化液剤中のチタン化合物である。

【0015】

第一の最初の段でエステル化のために使用される触媒は、代わりに、後の反応段から再生利用されて原材料と共に最初のエステル化段に供給されてもよい、少なくとも97%のエステル化度を有するTPA及びTMGからの液体反応生成物

、を含むT i でもよい。

【0016】

規定量の上述の液体触媒供給材料が第一の最初のエステル化段へ導入され、それとは別に、第二の規定量の液体触媒供給材料が少なくとも一つの後続のエステル化段へ添加される。

【0017】

第一の最初のエステル化段では、TMG/TPAの全モル比が1. 15~2. 5に、チタンの量が0~40 ppmで且つ触媒の全量の最高で35%に、温度が240~270°Cに、絶対圧力が1~3. 5バールに夫々調整され、それによつて、TPAの90~95%がエステル化されるまで反応が継続される。

【0018】

少なくとも一つの後続のエステル化段では、チタンの添加量が全量の触媒の65~100%である35~110 ppmに、温度が245~260°Cに、絶対圧力が0. 7~1. 2バールに夫々調整され、それによつて、TPAの97~99%がエステル化されるまで反応が継続される。

【0019】

前締合は、2~200ミリバールの範囲の減圧下において245~260°Cの温度で行われる。

【0020】

重締合は、重締合反応装置の入口から出口へ252°Cから267°Cへ上昇している温度と0. 2~2. 5ミリバールの絶対圧力とで融解相中で行われる。

【0021】

前締合及び重締合の真空を発生させるために、TMG蒸気を用いて運転される蒸気ジェットポンプが使用され、吸い込まれた蒸気及び上述のTMG蒸気は、蒸気ジェットポンプによって圧縮され、主にTMGから成る液体、例えば、スプレー凝縮器からの凝縮液と任意の真新しい補給TMGとから成る液体と共にそれらを噴霧することによって凝縮させられる。

【0022】

第一の最初のエステル化段におけるチタンの供給量は5~25 ppmの範囲で

あることが好ましい。

【0023】

触媒液体を調合するための触媒チタン化合物として、チタンテトラブチレートまたはチタンテトライソプロピレートが使用されることが好ましい。好都合な触媒チタン化合物として、例えば、テトラー（2-エチルヘキシル）-チタネート、テトラステアリルチタネート、ジイソプロポキシビス（アセチル-アセトネート）-チタン、ジ-n-ブトキシビス（トリエタノラミネート）-チタン、トリブチルモノアセチルチタネート、トリイソプロピルモノアセチルチタネートもしくはテトラ安息香酸チタネートの様なチタンアルキレート及びそれらの誘導体、シュウ酸アルカリチタン、マロン酸アルカリチタン、ヘキサフルオロチタン酸カリウムの様なチタン錯体塩、または、酒石酸、クエン酸もしくは乳酸の様なヒドロキシカルボン酸を有するチタン錯体の様な任意の触媒チタン化合物も用いられてよい。二酸化チタン-二酸化シリコン共沈物または二酸化チタンを含む水和アルカリの様な特別な触媒も用いられ得る。

【0024】

液体触媒供給材料中で用いられる溶媒は、安定化のために、周囲温度におけるその飽和濃度未満の量でC₄～C₁₂ジカルボン酸が溶解されているTMGである。C₂～C₁₂モノカルボン酸がその飽和濃度未満でTMG中に溶解されている点に追加の実施形態が存する。

【0025】

液体触媒供給材料用に用いられることが好ましい有機二酸は、テレフタル酸、イソフタル酸またはその他のC₄～C₁₂芳香族もしくは脂肪族ジカルボン酸から選択される。C₄～C₁₂ジカルボン酸がPTT中に組み込まれていて連鎖停止剤として作用しないことが好ましい。

【0026】

本発明の追加の実施形態として、触媒液体は少なくとも97%のエステル化度を有するTPA及びTMGからの液体反応生成物を含むTiであり得る。この生成物は、後の反応段から再生利用されて、原材料と共に第一の最初のエステル化工程に混合される。連続法では、再生物は、名目原材料処理量の5～40重量%

、より好ましくは10～30重量%になる。バッチ法の場合には、再生物の量は、名目バッチ規模の25重量%と85重量%との間、好ましくは35重量%と70重量%との間にある。本発明のこの選択は、第二のエステル化段からの出口と重縮合の入口との間の任意の個所で引き出されてよく第一の最初のエステル化段のための液体触媒供給材料として使用される、反応生成物を含んでいる。

【0027】

触媒の第二部分はエステル化段階の後に供給されてもよい。

【0028】

本発明の重要な面は、最初のエステル化段ではパラメータの特定の組み合わせが使用される点に存する。上述の特別な触媒液体は、245～260℃の範囲内の温度、1.5と2.4との間のTPAに対するTMGの高められたモル供給比、及び1～3.5バールの圧力において、十分に確かめられている。この条件では、 TiO_2 の様な艶消し剤またはその他の添加物が使用されているか否かに拘らず、濾過不能な粒子が僅かに形成されるだけである。このことは、繊維の製造において特に必要である。

【0029】

本発明の更に好ましい面によると、第一の最初のエステル化段は90～95%のTPA変換まで行われ、少なくとも一つの第二のエステル化段はそのTPA変換を97～99%にまで高める。第二のエステル化段の最後で、ペーストからの固体TPAの最後の粒子が完全に溶解されて融成物が透明であることが保証された。

【0030】

第二のまたはもっと後のエステル化段中に導入される触媒液体は、透明な溶液であることが好ましい。これらの上述の条件はPTTの低いフィルタ値を可能にする。

【0031】

その方法は連続法でもバッチ法でもよい。不連続法では、一時的に不均質な反応混合物と95%未満の制限されたTPA変換とを伴う最初の処理サイクルは第一の最初のエステル化段であると考えられ、少なくとも97%のTPA変換での

均質な融解相中における後の反応サイクルは少なくとも一つの後続のエステル化段を表している。従って、TPAが少なくとも95%、好ましくは97%超までエステル化された時に、液体触媒供給材料の第二部分が添加される。

【0032】

特に連続法における前縮合は、縮合を最適に進行させるために、二つの圧力部に好都合に分割されている。第一の前縮合段は50ミリバールと150ミリバールとの間で行われ、第二の段は2ミリバールと10ミリバールとの間で行われる。

【0033】

プレポリマー融成物の重縮合が0.3~0.8ミリバールの圧力で行われる場合に、このことは特に好都合である。重縮合反応装置は、反応生成物の安定的に更新される大きな薄膜表面の形成を可能にすると共にこれによって分割生成物の蒸発を促進する、ディスクリング反応装置またはかご型反応装置であることが好ましい。これらの条件下で、0.75~1.15 d₁/gの範囲の高められた固有粘度が可能である。

【0034】

本発明の方法によれば、0~40バール・cm²/kgという非常に好都合なフィルタ値が実現され得ることが分かった（フィルタ値の決定については下記を参照）。

【0035】

本発明の追加の目的によれば、スプレー凝縮器の凝縮液が、低沸点溶剤の蒸留後に任意に、第一の最初の及び多分もっと後のエステル化段中へ再循環されることが規定されている。この様にして、原材料における損失の実質的な減少が達成されている。

【0036】

本発明の更に好ましい実施形態によれば、他のジカルボン酸及び/またはジオールから誘導された20重量%までのコモノマー単位をPTTが含んでいることが規定されている。他のジカルボン酸として、例えば、アジピン酸、イソフタル酸またはナフタレンジカルボン酸が用いられてよい。ジオールとして、例えば、

エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、ポリグリコール、シクロヘキサンジメタノールが用いられてよい。この様にして、最終生成物が夫々の応用に比較的容易に適合させられ得る。

【0037】

本発明の追加の実施形態は、融解相中における重縮合の終了前の任意の時点において、艶消し剤及び／または色剤及び／または枝分かれ剤及び／または安定剤の様な通常の添加物が添加され得る点に存する。この方法によって、特別の粘度調整に関連して、最終生成物の応用の数が増やされる。

【0038】

本発明によれば、ポリエステル溶解性コバルト化合物、例えば酢酸コバルト及び／またはポリエステル溶解性有機染料が、色剤つまり青トナーとして用いられる。安定剤として、コバルト化合物に関連して PTT を主成分とする 20 ppmまでのリン及びコバルトが全く添加されていない 10 ppmまでのリンと共に、リン化合物が添加される。この量のリンによって、中性リン塩の形成のために、コバルトを含む重金属のイオンによる、PTT 融成物の熱分解の触媒作用が止められる。特別な場合にはリンの添加が完全に省略されてもよく、このことは、原材料の品質、設備の構成材料及び最終生成物の応用に依存する。

【0039】

本発明の追加の面は、三個以上のCOOH 基を有するカルボン酸か、無水多官能酸か、三個以上のOH 基を有する多官能アルコールか、カルボキシホスホン酸か、またはそれらの 5000 ppm 未満の濃度のエステルかが、枝分かれ剤として任意に用いられる点に存する。ポリカルボン酸及びポリアルコールについては、殆どの場合に、1000 ppm 未満の濃度で十分である。これらの化合物は、特に、固有粘度を調整したり高めたりするために同時に使用され得る。

【0040】

PTT は繊維、フィルムまたはその他の成形材料へ直接に処理され得る。本発明の追加の実施形態によれば、融解相中の重縮合後に PTT が粒状化され且つ結晶化されることが規定されている。

【0041】

その結果の粒状物は、固有粘度を更に高めるか、または、アクリレイン、アリルアルコール及び水の様な低分子有機生成物を不揮発化するために、固体状に熱処理されることもできる。P T T粒状物は、その後、繊維、フィラメント、フィルムまたは成形品へ処理され得る。

【0042】

処理された生成物、つまり、繊維、フィラメント、フィルム、成形品またはチップは、 $0.8 \sim 1.1 \text{ dL/g}$ の固有粘度、 $40 \text{ パール} \cdot \text{cm}^2 / \text{kg}$ 未満の濾過可能性及び80%超の熱安定性（下記に定義）によって特徴づけられている。

【0043】

【発明の実施の形態】

本発明の主題が、下記の実例を参照して詳細に説明される。

【0044】

総ての実例において、フェノール及び1,2-ジクロロベンゼン（3:2重量部）の100mLの混合物中における0.5gのポリエステルの25°Cでの溶解によって、固有粘度（IV）が決定された。

【0045】

○クレゾール及びクロロホルム（70:30重量部）の混合物中におけるポリエステルの溶解のプロモチモールブルーに対する0.05n水酸化エタノールカリウム溶液を用いる光度滴定によって、COOH末端基の濃度が決定された。

【0046】

赤、緑または青フィルタを有する三個の光電素子を含む三刺激色度計内の結晶化ポリエステル粒（150±5°C/1時間での結晶化）上で、重合体色度が測定された。CIELABに従ってパラメータX, Y及びZから色度が計算された。

【0047】

生成融成物の濾過性は次の様にして決定された。130°C及び1ミリパール未満の減圧下で13時間に亘って乾燥されたP T Tが、実験室の押出機中で融解され、260°Cの温度で、歯車ポンプによって、 $15 \mu\text{m}$ の網目寸法及び 2.83 cm^2 の濾過器領域を有するディスク濾過器を介して計量された。濾過器より前

の圧力の増加が搬送された融成物の量に関連して記録され、濾過可能性がフィルタ値 (F V) として計算された。

$$FV = \text{濾過器圧力} [\text{バール}] \cdot \text{濾過器領域} [cm^2] / \text{融成物の量} [kg]$$

【0048】

130°C及び1ミリバール未満の減圧下で13時間に亘って乾燥されたPTTチップに対する閉管中での255°Cの基準温度における窒素中での1時間超の焼戻しの前におけるIV₀及び後におけるIV_Tとして、その乾燥されたPTTチップの固有粘度を測定することによって、PTT融成物の熱安定性(TS)が決定された。

$$TS [\%] = 100 \cdot IV_T / IV_0$$

【0049】

下記の実例で用いられている触媒及び添加物の述べられている濃度は、TPA供給材料に関連している百万分の一(ppm)として規定されている。

【0050】

本発明による実例で用いられている触媒溶液は以下の通りに調合された。

【0051】

調合触媒A：

(TPAで安定化されたTMG溶液)

【0052】

TMGの吸湿性のために、触媒溶液は窒素雰囲気下で調合及び貯蔵されることが好ましい。

【0053】

TMGは80°Cに予熱された。1kgのTMG当たり50mgのTPAが攪拌中に添加され、20分後に透明な溶液が得られるまでその攪拌が続けられた。TMG/TPA溶液は30°C程度まで冷却された。

【0054】

チタンテトラブチレートは、低温で透明な酸性化されたTMG溶液への滴下漏斗を用いて、攪拌中に計量された。酸性化されたTMG中の2%のチタンテトラブチレートの溶液がこの様にして生成され、この溶液はこの形で使用された。チ

タンテトラブチレートの第一滴が添加された時、TMG溶液は薄黄色に変わった。注目すべきことには、チタンテトラブチレートの追加の添加中にはこの色は最早変化しなかった。

【0055】

調合触媒B：

(IPAで安定化されたTMG溶液)

【0056】

TMGは60°C程度に予熱された。その後、1kgのTMG当たり500mgのIPAの透明な溶液が攪拌によって生成された。この濃縮された溶液は30°C程度に冷却された。チタンテトラブチレートを添加する前に、冷却された溶液が真新しいTMGで1:4の比率で希釈された。従って、完成した溶液中におけるIPAの濃度は1kgのTMG当たり100mgのIPAであった。

【0057】

TMG/IPA溶液へのチタンテトラブチレートの添加は調合物Aと同じ方法で行われた。

【0058】

本発明は下記の実例中で例証されている。実例の結果は、触媒及び添加物の供給濃度と共に表中に摘要されている。実例1、2及び4は比較例である。

【0059】

実例1-3(バッチ法)

【0060】

PTTのこのバッチ法の製造では、エステル化生成物を攪拌するために、また、エステル化触媒を含むと共に色剤としての酢酸コバルトを任意に含むペーストとしての原材料であるTMG及びTPAを供給及び加熱するために、名目バッチ規模の42重量%程度の量の、先行プレポリマーバッチから的一部のプレポリマーが、次の反応サイクルのためにエステル化反応装置中に取っておかれた。そのペーストのTPAに対するTMGのモル供給比は、表中に記載されている。

【0061】

エステル化反応装置中に供給されたTPAの量は180kgであった。供給時

間は130分であった。実例1-2におけるエステル化の全サイクル時間は、265℃の温度及び1000ミリバールの（絶対）圧力において160分であった。エステル化からの蒸気中のトリメチレンジリコールから、主に処理水である低沸点化合物を分離するために、また、蒸留されたTMGをエステル化の間中ずっと工程へ再循環させるために、エステル化反応装置に続いて配置されているカラムが使用された。50ミリバールへ（絶対）圧力を低下させると同時に前縮合が30分で行われた。その後、プレポリマー融成物がディスクリング反応装置へ搬送され、速度制御の標準プログラムによって規定されている攪拌と最終圧力としての0.5ミリバールへの45分以内の追加の減圧によって重縮合が開始された。実例1-2における重縮合温度は260℃から268℃へ上昇した。表中に示されている重縮合の全期間は、選択された条件下で可能な重合体の最高粘度に対応した。つまり、もし重縮合が更に継続されると、熱分解反応の優勢のために、重合体の固有粘度は再び低下した。粘度が最高に達すると同時に重縮合が停止された。55～60バールの印加圧力で重合体融成物が反応装置から排出されて粒状化された。

【0062】

実例1（比較）中の特別な供給条件

【0063】

実例1では、50ppmのTiを有する80モル%のTiO₂を含む二酸化チタン／二酸化シリコン共沈物が、エステル化触媒としてのペーストに供給された。更に、40ppmのCoを有する酢酸コバルトがそのペーストに添加された。前縮合の開始前に、40ppmのPを有するホスホン酸が融成物に添加され、更に2分後に250ppmのNbを有するアンチモントリアセテートが重縮合触媒として添加された。

【0064】

実例2（比較）中の特別な供給条件

【0065】

実例2では、75ppmのTiを有するチタンテトラブチレートがエステル化触媒としてのペーストに供給された。エステル化反応装置中における前縮合反応

の開始前に、200 ppmのSbを有するアンチモントリアセテートが重縮合触媒として添加された。

【0066】

選択された処理条件と得られたポリトリメチレンテレフタレートの品質値とが、下記の表に記載されている。比較方法では300 ppmまでの非常に多量の触媒が必要であった。下記の発明例では同等の処理時間では80 ppmのTiで十分であった。比較例の処理結果は、固有粘度の可能な上昇、熱安定性及び濾過可能性に関する不足を示している。

【0067】

実例3(発明)中の特別な条件

【0068】

実例3によると、モル比が1.3であるTMGと商業的に利用可能なTPAとがペースト混合器中へ連続的に供給され、その上、調合触媒Aに従ってTPAを含むTMG中へ、チタンテトラブチレートの触媒液によって15 ppmのチタンが添加された。その結果として生じたペーストは、130分超に亘ってエステル化反応装置中へ供給され、(実例1及び2に類似)バッチ方法で反応した。その反応は、160分のサイクル時間中、2000ミリバールの高められた圧力及び255°Cの温度で行われた。エステル化カラムはTPAに対するTMGのモル再循環比が0.1~0.9で運転され、その比はエステル化時間中に最大値を経験した。エステル化反応装置中におけるTPAに対するTMGの平均全モル供給比は1.8程度であった。

【0069】

エステル化を完了させるために、反応装置の圧力が15分以内に1000ミリバールへ低下され、エステル化は後の段で30分間の1000ミリバールでの攪拌と同時に続けられた。真空プログラムの開始5分前に、生成混合物の定常的な攪拌中に調合物Aの触媒液によって65 ppmのチタンが重縮合触媒としてエステル化生成物に添加された。後続の前締合は、255°Cの温度で及び100ミリバールへ圧力を低下させつつ、30分間行われた。その後、融成物が、ディスクリング反応装置へ搬送され、この反応装置において165分の滞留時間における

251-262°Cの上昇している温度及び0.5ミリバールの最終圧力で重縮合された。その後、融成物が排出されP TTチップに粒状化された。

【0070】

バッチ条件下では、本発明に記載されている条件を使用すると、1.1d1/gの固有粘度及び27バール・cm²/kgのフィルタ値を有する安定なP TTが製造され得ることを、この実例が表によってはつきりと例証している。P TT中のカルボキシル末端基の比較的低い濃度が、P TTの排出中に重合体の著しい分解は生じなかったことを示した。P TTの熱安定性は、高品質のP TT生成物を得るために扱い易い押出と紡績または成形とを可能にした。

【0071】

実例4~8(連続法)

【0072】

実例4(比較)

【0073】

モル比が1.16であるTMGと商業的に利用可能なTPAとがペースト混合器へ連続的に供給されて、ペーストが製造された。ペースト中の触媒濃度は15ppmのチタンであった。触媒としてチタンテトラブチレートがTMGとの10%混合物として使用された。そのペーストは、最初のエステル化反応装置中へ連続的に供給されて、攪拌及びエステル化カラムからの定常的なTMG還流下で17.2分の平均滞留時間の間1000ミリバールの圧力及び255°Cの温度で反応した。後続の攪拌エステル化段への搬送ライン中へ、65ppmのTiを有する触媒(TMG中の10%チタンテトラブチレート)の第二部分が添加されて、その生成物が後続のエステル化段において1000ミリバールの圧力、255°Cの温度及び60分の平均滞留時間で更にエステル化された。そのエステル化生成物は、100ミリバール及び255°Cでの30分以内の前縮合のために、攪拌機をも装備する第三反応段中へ搬送された。

【0074】

同様に、その前縮合は、もっと後の段において7ミリバール及び257°Cで35分以内に完了させられた。0.26d1/gの固有粘度を示す前縮合物が、0

5ミリバールの真空、150分の平均滞留時間、258-264°Cの上昇している温度プロファイル及び5.5 rpmの攪拌機速度における最終重縮合のために、歯車式定量ポンプによって、ディスクリング反応装置へ搬送された。そのディスクリング反応装置から融成物が排出されて粒状化された。

【0075】

この様にして製造されたPTTは、0.92 dl/gの固有粘度と143バール・cm²/kgのフィルタ値とを有していた。PTT中のカルボキシル末端基の更に高い濃度は本発明とは別の違った重合体の形成を示したが、生成物の熱特性は類似していた。そのような高いフィルタ値を有する重合体は、紡績処理における濾過器の短い運用寿命を必然的に伴い、繊維及びフィラメントの製造に適していない。

【0076】

実例5

【0077】

実例5では、PTTの製造条件は下記の例外を除いて実例4と一致していた。ペースト中のTMG:TPAのモル比は1.3に高められ、ペースト中の触媒濃度は15ppmのチタンであった。触媒液体として調合触媒Bが使用された。そのペーストは、第一の最初のエステル化反応装置中へ連続的に供給されて、172分の平均滞留時間中の2000ミリバールの圧力及び255°Cの温度での攪拌中に反応した。エステル化カラムからのモル還流はTPA当たり0.8モルTMGになり、これによってTPAに対するTMGの全モル比は2.1であった。第二の後続のエステル化段への連続的な搬送の後に、65ppmのTiである追加量の触媒が、調合触媒Bの形で、混合エステル化生成物中へ添加された。第二段でのエステル化、前縮合及び重縮合は、実例4でのそれらと等しい条件で行われた。

【0078】

この様にして製造されたPTTは、0.93 dl/gの固有粘度と5バール・cm²/kgのフィルタ値とを有していた。8バール・cm²/kgという中間プレポリマーのサンプルの良好なフィルタ値は、融成物の良好な濾過可能性を既

に示していた。P T T 製造方法並びに繊維及びフィラメントの製造において、このことは、濾過器の長い運用寿命のために大きな経済的利益を提供する。

【0079】

実例6

【0080】

実例5に類似して、T M G 及びT P Aが1. 25のモル比でペースト混合機中へ連続的に供給された。それによって、使用されたT M Gの70重量%が、色々な段の蒸気凝縮器から集められた再生T M Gから成っていた。再生T M G中の固体(P T Tオリゴマーの混合物)の濃度は2. 5重量%であった。更に、触媒溶液としての15ppmのチタン、調合物B及び酢酸コバルトとしての20ppmのC oが原料ペーストに添加され、そのペーストが最初のエステル化段へポンプで送り込まれた。カラムからのT M G還流を含む、T P Aに対するT M Gの全モル供給比は1. 9であった。エステル化、前縮合及び重縮合における他の総ての処理条件は、実例4に従って選択された。実例5に従って、後続の第二のエステル化段の混合エステル化生成物中へ追加の65ppmのT iが添加された。触媒液体供給材料として調合物Bが使用された。更に、第一の前縮合段へのエステル化生成物の搬送ライン中へ、(T M G中の磷酸溶液としての)20ppmのPが添加された。

【0081】

粒状化P T Tは、0. 918 dl/gの粘度と7バール・cm²/kgのフィルタ値とを有していた。

【0082】

実例7

【0083】

実例7は実例6と類似の方法で行われ、ペーストの製造のために再生T M Gが同様に使用された。T P Aに対するT M Gのモル比は1. 25であった。供給ペースト中に存在している46重量%のT M Gは、2. 2重量%のオリゴマー固体の含有量を有する再生T M Gであった。実例6とは違って、酢酸コバルトとしての10ppmのC oと磷酸としての5ppmのPとがペーストに添加された。ペ

ペースト中への触媒供給材料は液体調合触媒Aとしての15 ppmのTiであった。後続の第二のエステル化段の融成物へ、液体調合触媒Aとして、重縮合触媒が65 ppmのTiの量で添加された。その他の処理条件は下記の通りであった。

【0084】

全TMG/TPA—モル比=1.9

【0085】

第一エステル化段:	249°C	2000ミリバール	230分
第二エステル化段:	248°C	1000ミリバール	30分
第一前縮合段:	247°C	80ミリバール	37分
第二前縮合段:	247°C	8ミリバール	41分
重縮合段:	247-260°C	0.3ミリバール	220分

【0086】

これらの処理条件下で、0.93 dl/gの固有粘度、高い熱安定性及び良好な濾過可能性を有するPTTが得られた。

【0087】

実例8

(エステル化2からエステル化1への融成物の再循環を伴う連続法)

【0088】

TMG及びTPAが1.25のモル比でペースト混合機中へ連続的に供給された。それによって、使用されたTMGの58重量%が、2重量%のオリゴマー固体を有する再生TMGから成っていた。定常流状態を達成した後、何れの触媒をも含まないTMG/TPA供給ペーストが、第一の最初の攪拌エステル化段へ搬送された。同時に、後続の第二のエステル化段から第一の最初の段への生成物の19重量%の別の部分的な再生利用流が、97.5%程度の高められたエステル化度を有する前反応した均質な生成物の混合物中における希釈された溶液としての触媒を含んでいた。

【0089】

第二のエステル化段への触媒の実際の添加は、液体調合触媒Bとしての(PTTを主成分とする)80 ppmのTiによって行われた。第二の後続のエステル

化段から最初のエステル化段への生成物の部分的な再生利用の結果として、100重量%の生成物当たりの相対的な原材料処理量が両方のエステル化段で119重量%に増加し、平均滞留時間が135分及び48分に減少した。エステル化のためのTPAに対するTMGの全モル供給比は2.0であった。追加の条件は、

第一エステル化段： 255°C 1800ミリバール

第二エステル化段： 255°C 1000ミリバール

であった。

【0090】

前総合及び重総合における処理条件は実例4と同じであった。最終PTT生成物は、本発明に従って、0.913d1/gの固有粘度、良好な熱安定性及び良好な濾過可能性を示した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. Attn. Application No.
PCT/EP 00/03474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G63/78 C08G63/85 C08G63/183

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 24, 16 December 1974 (1974-12-16) Columbus, Ohio, US; abstract no. 153134, IKEUCHI, HIROYIKI ET AL.: "Catalysts for manufacture of poly(tetramethylTeneterephthalate)" XP002115471 abstract & JP 49 057092 A (TORAY INDUSTRIES) 3 June 1974 (1974-06-03)	1
A	US 5 656 716 A (SCHMIDT WOLFGANG ET AL) 12 August 1997 (1997-08-12) claims 1-11; example 16	1-5,18, 19

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

C document of particular relevance to the claimed invention

cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

R document of particular relevance to the claimed invention

cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

D document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

21 August 2000

30/08/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.O. 5818 Patentstaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

1

Form PCTISA210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Appl. No.
PCT/EP 00/03474

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 466 776 A (KRAUTSTRUNK JUERGEN ET AL) 14 November 1995 (1995-11-14) claims 1-13	1-19
A	US 5 872 204 A (KUO TUNG-YING ET AL) 16 February 1999 (1999-02-16) abstract; claims 1-27	1-5,18, 19
A	EP 0 431 977 A (DU PONT) 12 June 1991 (1991-06-12) claims 1-17	1

1

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/03474

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
JP 49057092	A 03-06-1974	NONE			
US 5656716	A 12-08-1997	DE 19513056 A EP 0736560 A			10-10-1996 09-10-1996
US 5466776	A 14-11-1995	DE 4419397 A DE 59505625 D EP 0685502 A ES 2129701 T			14-12-1995 20-05-1999 06-12-1995 16-06-1999
US 5872204	A 16-02-1999	NONE			
EP 0431977	A 12-06-1991	US 5015759 A CA 2031611 A JP 2894543 B JP 7053464 A JP 2031681 C JP 4108760 A JP 7039372 B KR 178061 B SG 54304 A			14-05-1991 09-06-1991 24-05-1999 28-02-1995 19-03-1996 09-04-1992 01-05-1995 15-05-1999 16-11-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family entries) (July 1992)

フロントページの続き

(72)発明者 ザイデル, エックハルト
　　ドイツ連邦共和国60389フランクフルト・
　　アム・マイン・ヴィルヘルムシェーヘル・
　　シュトラーセ18デー
(72)発明者 ライツ, ハンス
　　ドイツ連邦共和国61191ローズバッハ・ヘ
　　ルゲボルンシュトラーセ42
(72)発明者 ティエレ, ウルリヒ
　　ドイツ連邦共和国63486ブルッフケーベ
　　ル・ハインリヒーフォンープレンターノー
　　シュトラーセ2
(72)発明者 マッケンセン, クラウス
　　ドイツ連邦共和国60433フランクフルト・
　　アム・マイン・ツェーンモルゲンシュトラ
　　ーゼ25ア一
(72)発明者 ケルシー, ドナルド, ロス
　　アメリカ合衆国77441テキサス州フルシア
　　ー・レイク・ビレッジ・ドライブ4706
(72)発明者 ブラックボルン, ロバート, ローレンス
　　アメリカ合衆国77095テキサス州ヒュース
　　トン・バトルクリーク・ドライブ16410
(72)発明者 トマスコビック, ロバート, ステファン
　　アメリカ合衆国77469テキサス州リッチモ
　　ンド・フォスター・クリーク・ドライブ
　　7615

F ターム(参考) 4F071 AA45 AA88 AH00 AH19 BC01
　　BC07
　　4J029 AA03 AB04 AB07 AC01 AD01
　　AE01 AE02 AE03 BA04 CB06A
　　HA01 HB01 JB131 JF321
　　KA02 KA04 KB02 KB05 KB11
　　KB13 KB25 KC04 KD01 KD05
　　KD07 KE03 KE05 KE06 KE07
　　KE12 KE15 KF04 KJ02 KJ03
　　LA02 LA05 LB02 LB08
　　4L035 GG01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.